

D-6
①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 41 08 225 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 08 225.7-45
㉑ Anmeldetag: 14. 3. 91
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 4. 92

⑤① Int. Cl. 5:
C 06 D 5/00
C 06 D 5/06
B 60 R 21/26
// B60R 21/16

DE 41 08 225 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑦④ Vertreter:

Lichti, H., Dipl.-Ing.; Lempert, J., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 7500 Karlsruhe

⑦② Erfinder:

Bucerius, Klaus Martin, Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., 7500
Karlsruhe, DE; Wasmann, Friedrich-Wilhelm,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 7507 Pfinztal, DE; Menke,
Klaus, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 7520 Bruchsal, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 20 04 620
US 46 01 344

⑤④ Pyrotechnischer Satz zur Gaserzeugung

- ⑤⑦ Ein pyrotechnischer Satz zur spontanen Erzeugung um-
weltverträglicher, ungiftiger Gase besteht aus einer homo-
genen Mischung von Guanidinium-5,5'-azotetrazolat (GZT),
einem pulverförmigen, physikalisch stabilen Oxidator und
einem geeigneten Abbrandregler entsprechender Korngrö-
ßenverteilungen, die mit Hilfe eines Binders in entsprechen-
den Preßwerkzeugen zu Formkörpern geeigneter Geometrie
verarbeitet werden.

DE 41 08 225 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen pyrotechnischen Satz zur Erzeugung umweltverträglicher, ungiftiger Gase.

Die Erzeugung von großen Gasmengen aus Festkörpern mit relativ kleinem Volumen spielt in vielen Bereichen der Technik eine große Rolle. Hier sei beispielsweise auf sicherheitstechnische Rückhaltesysteme in Kraftfahrzeugen (Airbags) verwiesen, die im Ausgangszustand ein den Komfort der Fahrzeuginsassen, wie auch das äußere Erscheinungsbild des Fahrzeugs nicht beeinträchtigendes, geringes Volumen aufweisen, aus dem bei einem Aufprallunfall spontan große Mengen Gas erzeugt werden, um die Fahrzeuginsassen vor gefährdenden Teilen des Kraftfahrzeugs abzufangen bzw. abzustützen. Weitere Anwendungsgebiete solcher pyrotechnischen Sätze sind aufblasbare Rettungssysteme, wie Schlauchboote, Flöße, Fluchtleitern. Ferner können sie zum Beschleunigen von Wurfkörpern, zum schnellen Transport von Elektrolytflüssigkeiten aus Vorratsbehältern in Akkumulatoren zur Aktivierung derselben im Bedarfsfall, wie auch zum Verbessern von Raketen-Festtreibstoffen oder Rohrwaffenpulvern dienen.

Die bislang zum Aufblasen von Luftkissen für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen, auch "Airbags" genannt, angewendeten pyrotechnischen Sätze, wie sie in der Praxis zum Einsatz kommen (DE-OS 22 36 175), enthalten das hochtoxische Natriumazid. Bei der ständigen Zunahme von Kraftfahrzeugen mit solchen Insassenschutzvorrichtungen entstehen daraus erhebliche Umweltprobleme. Auf Schrottplätzen besteht wegen der guten Wasserlöslichkeit von Natriumazid die Gefahr der Boden- und Grundwasserverseuchung. Bei Einwirkung von Säuren, z. B. Batteriesäure, bildet sich die hochexplosive Stickstoffwasserstoffsäure. Im Kontakt mit Schwermetallen wie Blei, Kupfer, Messing können hochexplosive Schwermetallazide entstehen.

Daher werden Anstrengungen unternommen, den hohen gewichtsprozentualen Anteil von Natriumazid in solchen gaserzeugenden Mischungen wenigstens zu reduzieren, wenn es schon nicht gelingt, ganz auf Natriumazid zu verzichten (DE-OS 37 33 176 und JP-OS 02 184 590).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen pyrotechnischen Satz zur Erzeugung umweltfreundlicher und ungiftiger Gase vorzuschlagen, der trotz der geforderten Lebhaftigkeit auch unter extremen Einsatzbedingungen beständig und eine lange Lebensdauer aufweisen soll.

Diese Aufgabe wird durch einen pyrotechnischen Satz gelöst, der aus einer Mischung aus Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) und einem pulverförmigen, chemisch stabilen Oxidator besteht.

Das erfindungsgemäß verwendete GZT weist einen extrem hohen Stickstoffgehalt, der bei 78,8% liegt, auf. GZT ist außerdem thermisch sehr stabil — die reine Substanz weist bei 130°C nach 30 Tagen einen Gewichtsverlust von nur 0,6% auf — und kann als pulverförmige Substanz verarbeitet werden. In Verbindung mit einem pulverförmigen, chemisch stabilen Oxidator, der insbesondere auch nicht hygroskopisch sein darf, läßt sich eine Mischung herstellen, bei der die Sauerstoffbilanz weitgehend ausgeglichen ist. Diese Mischungen sind gleichfalls thermisch sehr stabil sowie schlag- und reibunempfindlich. Mit der Erfindung wird also ein azidfreies, insbesondere natriumazidfreies Produkt vorgeschlagen, das wesentlich umweltfreundlicher ist.

Im allgemeinen besitzen stickstoffreiche organische

Verbindungen eine nur mäßige Stabilität. Z. B. stellt das bekannte "Tetrazen", genauer 1-Gyanyl-4-[tetrazolyl-(5)]-tetrazen-Hydrat, mit 74,4%igem Stickstoffgehalt wegen seiner hohen Schlagempfindlichkeit einen Initialsprengstoff dar. Bekannte Salze des 5,5'-Azotetrazolat, z. B. Bis-(triaminoguanidinium)-5,5'-azotetrazolat (US-PS 46 01 344) oder Aminoguanidinium-5,5'-azotetrazolat (DE-AS 20 04 620), die zur Verwendung in Feuerlöschmitteln vorgeschlagen worden sind, haben bei erhöhter Temperatur eine nur kurze Lebensdauer und sind deshalb für die Praxis untauglich. Das erstgenannte Azotetrazolat ist wegen seiner hohen Reib- und Schlagempfindlichkeit als Initialsprengstoff anzusehen.

GZT läßt sich aus handelsüblichen Substanzen beispielsweise dadurch herstellen, daß 5-Aminotetrazol durch Oxidation zu Natrium-5,5'-azotetrazolat-Pentahydrat umgewandelt und in wäßriger Lösung mit Guanidiniumchlorid oder -nitrat zu Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat umgesetzt wird (ältere Anmeldung der Patentinhaberin).

Als Oxidator wird vorzugsweise KNO_3 verwendet. Eine hieraus mit GZT hergestellte Mischung läßt sich aufgrund ihrer hohen Handhabungssicherheit — wie aus den weiter hinten angegebenen Kennwerten ersichtlich — auch in größeren Chargen fein malen. So läßt sich insbesondere ein Korngrößenspektrum herstellen, bei dem über 50% der Partikel der Mischung einen Teilchendurchmesser $< 15 \mu\text{m}$ aufweisen. Die Korngrößenverteilung und die Korngröße selbst bestimmen sehr maßgeblich die Lebhaftigkeit einer solchen Gasgeneratormischung, wobei naturgemäß auf eine homogene Mischung zu achten ist.

Durch Zusatz organischer oder anorganischer Bindemittel lassen sich aus der Pulvermischung Formkörper herstellen. Dabei sollte der Anteil der Bindemittel 5 Gew.-% nicht übersteigen. Durch unterschiedliche Geometrie der Formkörper läßt sich das Abbrandverhalten wesentlich beeinflussen.

Erkenntnisse über das Abbrandverhalten und die Gaserzeugung lassen sich anhand der Druckentwicklung (Druck-Zeit-Kurven) bei Zündversuchen in einer ballistischen Bombe sammeln. In dem beigefügten Diagramm ist das Druck-Zeit-Verhalten einer GZT- KNO_3 -Formulierung ohne Binder bei einer Ladedichte von 10 g auf 100 cm³ wiedergegeben. Zur Anzündung wurden 0,7 g Anzündermischung aus Bor und KNO_3 verwendet. Entscheidend für einen bestimmten Einsatzzweck können z. B. der Zündverzöger, die Flankensteilheit und die Zeitdauer bis zum Erreichen des Maximaldrucks sein. Einen wichtigen Erkenntniswert für die Lebhaftigkeit der Gaserzeugung gibt die 30/80-Zeit, das heißt die Steigung der Abbrandkurve im Bereich zwischen 30% und 80% des Maximaldrucks. Der Kurvenverlauf im Druck-Zeit-Diagramm läßt sich bei Formkörpern unter anderem auch durch deren Geometrie beeinflussen. Selbstverständlich üben auch eventuell vorhandene anorganische oder organische Bindemittel einen Einfluß auf die Flankensteilheit aus.

Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Gaserzeugung bzw. der Erzeugungsgeschwindigkeit ist durch die Verwendung katalytischer Abbrandregler möglich. Sie können mit einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden.

Als Abbrandregler kommen vornehmlich Oxide der Schwermetalle der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, insbesondere der I. oder VIII. Nebengruppe und hierunter vor allem Eisenoxide in Frage.

Statt dessen können als Abbrandregler auch organi-

sche oder anorganische Salze dieser Metalle verwendet werden.

Für eine GZT-KNO₃-Formulierung ohne Binder konnten folgende Eigenschaften festgestellt werden:

Ein Maß für die thermische Stabilität läßt sich durch 5
Messung des Gewichtsverlustes bei 130°C in lose verschlossenen Prüfröhren feststellen. Er beträgt bei einer GZT-KNO₃-Formulierung nur 0,3 Gew.-% nach 34 Tagen.

Die Entzündungstemperatur dieser Formulierung 10
liegt zwischen 251 und 253°C bei einer Einwaage von 0,2 g und einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min.

Die Schlagempfindlichkeit, ermittelt nach der Fallhammermethode der BAM (Koenen und Ide "Explosivstoffe" 9 (1961) Seite 4, 30), liegt bei über 10 kpm, das 15
heißt mit dem 10-kp-Fallhammer konnte bei einer Fallhöhe von 1 m keine Reaktion beobachtet werden.

Auch die Bestimmung der Reibempfindlichkeit (a.a.O.) ergab bei einer Stiftbelastung von 36 kp noch keine Reaktion. 20

Patentansprüche

1. Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung umweltverträglicher, ungiftiger Gase, bestehend aus einer Mischung aus Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) und einem pulverförmigen, chemisch stabilen Oxidator. 25
2. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als Oxidator KNO₃ enthält. 30
3. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung fein gemahlen ist.
4. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß über 50% der Partikel der Mischung einen Teilchendurchmesser kleiner 15 µm aufweisen. 35
5. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung zu Formkörpern kompaktiert ist. 40
6. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er zur Bildung von Formkörpern organische oder anorganische Bindemittel mit einem Anteil bis zu 5 Gew.-% enthält.
7. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er zur Steuerung der Gaserzeugung katalytische Abbrandregler mit einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.-% enthält. 45
8. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß er als Abbrandregler Oxide der Schwermetalle der Nebengruppen des Periodischen Systems enthält. 50
9. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er als Abbrandregler Oxide der Schwermetalle der I. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält. 55
10. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß er als Abbrandregler Eisenoxide enthält.
11. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er als Abbrandregler organische oder anorganische Salze der genannten Metalle enthält. 60

— Leerseite —